

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-326108

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H01C 7/10
C04B 35/453

(21)Application number : 2000-146055

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 18.05.2000

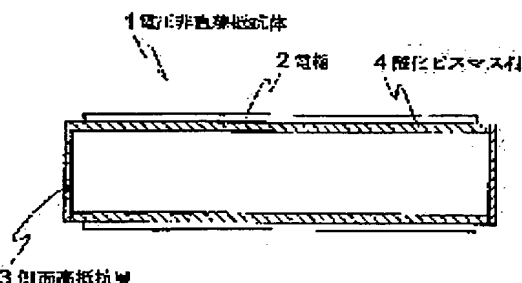
(72)Inventor : HORI AKIO
KATOU TOMOAKI
OKUMURA MASATOMI
TAKADA YOSHIO

(54) VOLTAGE NONLINEAR RESISTOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a voltage nonlinear resistor which is superior in voltage nonlinearity and has a high energy tolerated dose.

SOLUTION: When a voltage nonlinear resistor, containing zinc oxide as a main component, is treated thermally together with baked base sand formed by baking a mixture, consisting of zinc oxide as a main component and bismuth oxide and silicon oxide as additives, a bismuth oxide phase is segregated on the surface layer of the resistor, and bismuth oxide contained in the surface layer has a higher concentration of silicon than the inside of a sintered body. As a result of this setup, a γ -type bismuth oxide phase containing excess oxygen atom can be segregated stably in 3 側面高抵抗層 the surface layer, the surface layer can be made higher in resistance, oxygen atoms are restrained from breaking away from the surface layer and grain boundaries by a high electric field, and the voltage nonlinear resistor can be improved in energy tolerated dose.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-326108
(P2001-326108A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 C 7/10		H 0 1 C 7/10	4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/453		C 0 4 B 35/00	Q 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-146055 (P2000-146055)

(22) 出願日 平成12年 5 月 18 日 (2000. 5. 18)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 堀 昭夫

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 加東 智明

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

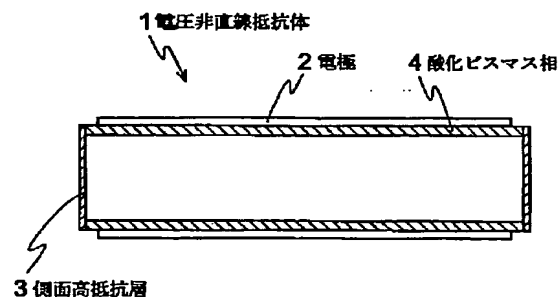
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電圧非直線抵抗体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電圧非直線性に優れエネルギー耐量の高い電圧非直線抵抗体を得る。

【解決手段】 酸化亜鉛を主成分とした電圧非直線抵抗体を、酸化亜鉛を主成分として酸化ビスマス、酸化ケイ素を添加し、焼成してなる敷砂とともに熱処理すると、抵抗体表面層に酸化ビスマス相が偏析し、かつ表面層の酸化ビスマス中に含まれるケイ素の濃度が焼結体内部より高くなる。これにより過剰の酸素原子を含むγ型酸化ビスマス相を表面相に安定して偏析させることができ、表面層の抵抗が大きくなり、また高電界による酸素原子の表面・粒界からの離脱を抑制し、エネルギー耐量を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛を主成分とした焼結体からなる電圧非直線抵抗体において、抵抗体表面層に酸化ビスマス相が偏析しており、かつ表面層の酸化ビスマス相中に含まれるケイ素の濃度が焼結体内部より高いことを特徴とする電圧非直線抵抗体。

【請求項2】 酸化亜鉛を主成分とした焼結体を、酸化亜鉛を主成分として、酸化ビスマスおよび酸化ケイ素を添加し、焼成した敷砂とともに熱処理することを特徴とする電圧非直線抵抗体の製造方法。

【請求項3】 熱処理を酸素雰囲気中で800～1100℃で行なう請求項2記載の電圧非直線抵抗体の製造方法。

【請求項4】 敷砂が、酸化亜鉛を主成分として、酸化ビスマスを0.1～5モル%、酸化ケイ素を0.5～5モル%添加し、焼成した敷砂である請求項2または3記載の電圧非直線抵抗体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電圧非直線抵抗体およびその製造方法に関し、くわしくは、酸化亜鉛を主成分とする焼結体からなり、たとえば、避雷器、サージアブソーバーなどに使用する電圧非直線抵抗体に関する。

【0002】

【従来の技術】図2は、一般的な酸化亜鉛バリスタ（電圧非直線抵抗体）の全体の構成を示す模式図である。一般的な酸化亜鉛バリスタ1は、主成分である酸化亜鉛に、電圧非直線性の発現に必須である酸化ビスマスをはじめ、電気特性の改善に有効な添加物（酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ホウ素、希土類酸化物など）を添加した組成物を混合し、造粒、成形、焼成の各工程を経て得た焼結体に側面高抵抗層3を形成し、焼結体の両端面を研磨し、金属アルミニウム溶射などにより電極2を形成することによって構成されている。

【0003】図3は、一般的な電圧非直線抵抗体の電圧－電流特性を示す図である。通常の状態では素子に電流はほとんど流れないが、雷、開閉機器のサージなどが発生した場合は素子に瞬時に大電流が流れ、電圧の上昇を防ぐ。このように電圧非直線抵抗体（避雷器）は系統電圧をある電圧以下に抑え、送変電機器を保護する役割を果たしている。

【0004】たとえば、特開昭58-75802号公報に記載されている電圧非直線抵抗体およびその製法では、研磨した少なくとも一方の端面に酸化ビスマスを塗布し、500～800℃で熱処理を行ない、端面の表面層にビスマスを拡散させ、これにアルミニウムを溶射して電極2を形成する。酸化ビスマスを拡散させることに

より、表面層の電気抵抗を減少させ、この部分の課電時における発熱を抑える。このようにして電圧非直線抵抗体1の課電に対する安定性を増し、特性劣化を小さくしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】電圧非直線抵抗体は以上の方法によって作製されるが、焼結体を研磨することにより表面や粒界からの酸素の脱離などを伴う表面劣化層が形成され、表面層が低抵抗になる。このため過渡異常過電圧が生じたときに、電極のコンタクト部と焼結体の境界部で部分放電が発生しやすいという問題が生じる。また、特開昭58-75802号公報に記載されているビスマスを表面層に拡散させる方法を採用した場合、課電に対する安定性を増し、特性劣化を小さくすることはできるが、部分放電の問題を解決することはできない。

【0006】本発明は上記のような問題を解決するためになされたもので、素子表面層の電気抵抗を増加させ、過渡異常電圧に対するエネルギー耐量を向上させた電圧非直線抵抗体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化亜鉛を主成分とした焼結体からなる電圧非直線抵抗体において、抵抗体表面層に酸化ビスマス相が偏析しており、かつ表面層の酸化ビスマス相中に含まれるケイ素の濃度が焼結体内部より高いことを特徴とする電圧非直線抵抗体（請求項1）、酸化亜鉛を主成分とした焼結体を、酸化亜鉛を主成分として、酸化ビスマスおよび酸化ケイ素を添加し、焼成した敷砂とともに熱処理することを特徴とする電圧非直線抵抗体の製造方法（請求項2）、熱処理を800～1100℃で酸素雰囲気中で行なう請求項2記載の電圧非直線抵抗体の製造方法（請求項3）、ならびに敷砂が、酸化亜鉛を主成分として、酸化ビスマスを0.1～5モル%、酸化ケイ素を0.5～5モル%添加し、焼成した敷砂である請求項2または3記載の電圧非直線抵抗体の製造方法（請求項4）にかかわる。

【0008】

【発明の実施の形態】電圧非直線抵抗体

本発明による電圧非直線抵抗体は表面層にビスマスとケイ素が偏析しているので、表面層の電気抵抗が大きい。また、過渡異常電圧が生じたときも、電極端部と焼結体の境界部における部分放電の発生を抑えることができる。以上の効果により、過渡異常電圧に対するエネルギー耐量の高い電圧非直線抵抗体を得ることができる。

【0009】本発明の電圧非直線抵抗体は、酸化亜鉛を主成分とした焼結体からなる。焼結体の酸化亜鉛の含有量は、バリスタ電圧および電圧非直線性の改善の点から、ZnOに換算して、たとえば、原料中に90～97モル%、好ましくは92～96モル%含有されるように

調整することが望ましい。酸化亜鉛源としては、たとえば、数平均粒径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粒子を使用することができる。酸化亜鉛粒子としては、たとえば、通常の金属亜鉛を高温度で大気中で酸化する乾式法で製造した工業用製品を使用することができる。

【0010】本発明の電圧非直線抵抗体は、抵抗体表面層に酸化ビスマス相が偏析している。抵抗体表面層の酸化ビスマスの含有量は、たとえば $3.7 \sim 38$ 重量%、好ましくは $6 \sim 17$ 重量%であることができる。抵抗体内部の酸化ビスマスの含有量は、たとえば $2.5 \sim 25$ 重量%、好ましくは $4 \sim 11$ 重量%であることができる。酸化ビスマスの配合量は、たとえば、原料中に $0.1 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.2 \sim 2$ モル%含有されるように調整することが望ましい。酸化ビスマスの配合量が5モル%より多い場合には、酸化亜鉛粒子の異常粒成長の原因となる傾向がある。また、 0.1 モル%より少ない場合には、漏れ電流が増加する傾向がある。

【0011】本発明の電圧非直線抵抗体は、バリスタ電圧を増加させる性質を有する酸化アンチモンを含有することができる。酸化アンチモンの配合量は、たとえば、原料中に $0.5 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.75 \sim 2$ モル%含有されるように調整することが望ましい。酸化アンチモンの配合量が5モル%より多い場合には、バリスタ電圧が高くなるが、酸化亜鉛と酸化アンチモンの反応物である電気絶縁性のスピネル粒子が多く存在するようになり、通電が大きく制限されるため、不均一性が増して電圧非直線性が劣化する傾向がある。一方、 0.5 モル%より少ない場合には、バリスタ電圧を増加させる効果が十分に発現されなくなる傾向がある。

【0012】本発明の電圧非直線抵抗体は、バリスタ電圧を増加させるとともに電圧非直線性を改善する性質を有する酸化ケイ素を含有し、表面層の酸化ビスマス相中に含まれるケイ素の濃度が焼結体内部に含まれるケイ素の濃度より高い。抵抗体表面層の酸化ケイ素の含有量は、たとえば $0.2 \sim 21$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 9$ 重量%であることができる。抵抗体内部の酸化ケイ素の含有量は、たとえば $0.05 \sim 3.5$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 重量%であることができる。

【0013】酸化ケイ素の配合量は、たとえば、原料中に $0.5 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.75 \sim 2$ モル%含有されるように調整することが望ましい。酸化ケイ素の配合量が5モル%より多い場合には、バリスタ電圧が高くなるが、酸化亜鉛と酸化ケイ素の反応物である電気絶縁性のケイ酸亜鉛粒子が多く存在するようになり、通電パスが大きく制限されるため、不均一性が増して電圧非直線性が劣化する傾向がある。一方、 0.5 モル%より少ない場合には、バリスタ電圧を増加させる効果が十分に発現されなくなる傾向がある。

【0014】本発明の電圧非直線抵抗体に、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Er、Tm、YbまたはL

uの少なくとも1種類以上の希土類元素を添加することによって、粒界に析出粒子が形成するので、バリスタ電圧を増加させることができる。また、同時に微量の希土類元素が酸化亜鉛粒子内へ固溶し、酸化亜鉛結晶粒の抵抗値が減少するので、大電流域制限電圧比を小さくすることができる（たとえば特許第2872588号公報参照）。

【0015】本発明の電圧非直線抵抗体に、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化コバルトまたは酸化マンガンを添加することによって、電圧非直線性を改善することができる。酸化クロム、酸化ニッケル、酸化コバルトおよび酸化マンガンの原料としては、通常、粉砕などした数平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることが望ましい。充分な電圧非直線性を得るためには、これらの成分の配合量は、それぞれ Cr_2O_3 、 NiO 、 Co_3O_4 、 Mn_3O_4 に換算して、たとえば、原料中に $0.1 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.2 \sim 2$ モル%含有されるように調整することが望ましい。これらの成分の配合量が 0.1 モル%より少ない場合には、電圧非直線性を改善する効果が小さい傾向がある。また、5モル%より多い場合には、電圧非直線性が低下する傾向がある。

【0016】本発明の電圧非直線抵抗体に、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)を添加することによって、酸化亜鉛粒子の電気抵抗を下げ、電圧非直線性を改善することができる。硝酸アルミニウムの配合量は、たとえば、原料中に $0.001 \sim 0.01$ モル% (Al_2O_3 に換算すると $0.0005 \sim 0.005$ モル%)含有されるように調整することが望ましい。アルミニウムイオンは、イオン半径が Zn^{2+} のイオン半径よりも小さいので、格子の歪みの許容範囲内で ZnO 粒子内に固溶し、+3価のイオンであるAlが+2価のイオンであるZnと置換することにより、その電子的効果によって ZnO 結晶粒子内部が低抵抗化し、その結果、大電流域制限電圧比が改善される。

【0017】本発明の電圧非直線抵抗体に、ホウ酸を添加することによって、酸化ビスマスを、より低融点化させ、その流動性をよくし、粒子間などに存在する微細孔(ポア)を有効に減ずる役割を果たさせることができる。ホウ酸の配合量は、たとえば、原料中に $0.01 \sim 0.1$ モル%含有されるように調整することが望ましい。

【0018】電圧非直線抵抗体の製造方法

本発明の電圧非直線抵抗体は、酸化亜鉛を主成分とした焼結体を、特定の敷砂とともに熱処理することによって製造することができる。たとえば、図4に示すように敷砂を敷いた上に焼結体を設置し、さらに焼結体上に敷砂を散布した状態で熱処理することによって、本発明の電圧非直線抵抗体を製造することができる。熱処理は、たとえば、酸素雰囲気中で $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ で行なうことができる。熱処理したのちに、電極を形成することに

よって、電圧非直線抵抗体とすることができる。電極は、金属溶射、たとえば、アルミニウム溶射などにより形成することができる。

【0019】酸化亜鉛を主成分とした焼成体は、たとえば、以下の方法によって製造することができる。ボールミルなどの手段で各原料の数平均粒径を適宜調整し、十分に混合したのち、一旦乾燥し、たとえば、ポリビニルアルコール水溶液などのバインダを加えメッシュを通して整粒し、これを金型に移して、たとえば、 $200 \sim 500 \text{ kgf/cm}^2$ 程度の加圧力で一軸加圧を施し、所定形状の粉末成形体を作製する。粉末成形体からバインダを除去するために、該当粉末成形体をあらかじめ 600°C 程度の温度で加熱することによって、素子を得ることができる。この側面に酸化ビスマス、酸化ケイ素、酸化アンチモン、バインダおよび溶媒を混合したペーストを塗布し、 $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成を行なうことにより、素子側面に高抵抗層を形成することができる。つぎに焼結体の両端面を研磨する。

【0020】本発明では、酸化亜鉛を主成分として、酸化ビスマスおよび酸化ケイ素を添加し、焼成した敷砂を使用する。本発明で使用する敷砂は、酸化亜鉛、酸化ビスマスおよび酸化ケイ素を配合した原料を焼成した焼結体を潰砕することによって、製造することができる。酸化ビスマスの添加量は、たとえば、原料中に $0.1 \sim 5$ モル%含有されるように調整することが望ましい。酸化ケイ素の添加量は、たとえば、原料中に $0.5 \sim 5$ モル%含有されるように調整することが望ましい。敷砂の大きさはハンドリングの点から $1 \sim 5 \text{ mm}$ が望ましい。敷砂は、たとえば素子（酸化亜鉛を主成分とする焼結体） 100 重量部に対して $0.5 \sim 10$ 重量部、好ましくは $2 \sim 3$ 重量部使用することができる。

【0021】

【実施例】以下に、本発明の電圧非直線抵抗体およびその製造方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0022】素子（酸化亜鉛を主成分とした焼結体）の製造

酸化イットリウム、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガンおよび酸化ケイ素の含有量をそれぞれ 0.5 モル%、酸化アンチモンの含有量を 1.2 モル%、酸化ホウ素の含有量を 0.08 モル%となるように調整し、アルミニウムを硝酸塩水溶液として 0.004 モル%添加した酸化亜鉛に、水を加え、ボールミルを用いて湿式混合粉碎し、乾燥した。

【0023】これにバインダとして 3% ポリビニルアルコール水溶液を全粉末に対して 6 重量%になるよう添加し、整粒した。得られた粉末を金型に投入し、 400 kgf/cm^2 の加圧力で一軸加圧成形し、直径 9.2 mm 、厚さ 3.4 mm の成形体を得た。この成形体からポリ

ビニルアルコールを除去するために、 600°C で 5 時間加熱した。

【0024】これに酸化ビスマス 27 重量%、酸化ケイ素 31 重量%および酸化アンチモン 42 重量%の混合粉 100 重量部に対して、エチルセルロース 40 重量部、モノブチルエーテル 110 重量部ならびに酢酸 n -ブチル 30 重量部を混合したペーストを側面に塗布し、焼成を 1150°C で 5 時間行ったのち、研磨加工を行なって、直径 7.6 mm 、厚さ 2.0 mm の素子を得た。

【0025】実施例1および比較例1

前記の素子と同じ組成の焼結体を作製し、これを潰砕して数平均粒径 2 mm の敷砂を作製した。敷砂を敷いた上に研磨加工した素子を設置し、その上に敷砂を散布した（図3）。この状態で酸素雰囲気中で 900°C で 5 時間加熱した。加熱後、溶射でアルミニウム電極を形成した。これに波高値 1500 A の方形波を素子が破壊するまで印加し、単位体積あたりの積算エネルギーを求めた。

【0026】加熱処理を行なわなかった素子（比較例1）と比較すると、敷砂とともに加熱処理した素子（実施例1）の単位体積あたりの積算エネルギーは大きくなり、エネルギー耐量が向上した（表1）。実施例1および比較例1の素子表面を二次イオン質量分析計を用いて深さ方向の分析を行なった。実施例1の結果を図5および比較例1の結果を図6に示す。図5および図6中、各グラフの横軸は、素子の表面から深さ方向への距離を示し、縦軸は、素子の表面から深さ方向への各距離における Bi 、 Si または Zn の濃度（二次イオン出力分析計の出力）を示す。実施例1の素子表面にはビスマスとケイ素が偏析しており、亜鉛やその他の元素は偏析していなかった。熱処理する前の素子（比較例1）の表面には偏析している元素は検出されなかった（図5）。

【0027】酸化亜鉛に添加されたビスマスは主に酸化ビスマスの形態で焼結体中に存在しており、素子表面に酸化ビスマス相が偏析していることがわかった。ケイ素は酸化亜鉛と反応してジシロケート（ Zn_2SiO_4 ）の形態で存在していた。しかし、実施例1では、亜鉛は表面層に偏析していないので、表面に偏析したケイ素はジシロケート相として存在していなかった。したがって、表面に偏析したケイ素は表面に偏析した酸化ビスマス相に固溶した形態で存在していることがわかった。

【0028】前述したように加工による表面劣化は表面や粒界からの酸素の脱離などを伴う。 γ 型酸化ビスマスは不定比化合物であり過剰の酸素を含むので、 γ 型酸化ビスマスを表面層に偏析させることにより、表面や粒界に酸素を供給し表面層を高抵抗化することができる。また、 γ 型酸化ビスマス中に含まれる過剰な酸素は大きな電界による表面・粒界からの酸素の脱離を抑制し、電極と焼結体のあいだの放電を抑えることができる。しか

し、 γ 型酸化ビスマスはビスマスと酸素だけでは安定な相にはならないので、酸化ビスマスだけを表面に偏析させても γ 型酸化ビスマスを形成することはできない。そこで、酸化ビスマスにケイ素を固溶させることにより、安定な γ 型酸化ビスマスを表面に形成することができる。

【0029】実施例2

酸化亜鉛粉末に酸化ビスマスを2.5モル%、酸化ケイ素を2.5モル%添加し、ボールミルで混合したあと、成形し、1150℃で焼成して得た焼結体を潰砕して敷砂を作製した。敷砂を敷いた上に研磨加工した素子を設置し、その上に敷砂を散布した。この状態で酸素雰囲気中で900℃で5時間加熱した。加熱後、溶射でアルミニウム電極を形成した。これに波高値1500Aの方形波を素子が破壊するまで印加し、単位体積あたりの積算エネルギーを求めた。

【0030】加熱処理を行なわなかった素子（比較例1）と比較すると、敷砂とともに加熱処理した素子（実施例2）の単位体積あたりの積算エネルギーは大きくなり、エネルギー耐量が向上した（表1）。また、実施例2の素子表面を二次質量分析計を用いて深さ方向の分析を行なった。実施例1と同様に素子表面にはビスマスとケイ素が偏析しており、亜鉛やその他の元素は偏析していないことを確認した。

【0031】実施例3

実施例1と同様の方法で敷砂を作製した。敷砂を敷いた上に研磨加工した素子を設置し、その上に敷砂を散布した。この状態で酸素雰囲気中で1100℃で5時間加熱

したのち、溶射でアルミニウム電極を形成した。これに波高値1500Aの方形波を素子が破壊するまで印加し、単位体積あたりの積算エネルギーを求めた。

【0032】加熱処理を行なわなかった素子（比較例1）と比較すると、敷砂とともに加熱処理した素子（実施例3）の単位体積あたりの積算エネルギーは大きくなり、エネルギー耐量が向上した（表1）。また、実施例3の素子表面を二次イオン質量分析計を用いて深さ方向の分析を行なった。実施例1と同様に素子表面にはビスマスとケイ素が偏析しており、亜鉛やその他の元素は偏析していないことを確認した。

【0033】実施例4

実施例2と同様の方法で敷砂を作製した。敷砂を敷いた上に研磨加工した素子を設置し、その上に敷砂を散布した。この状態で酸素雰囲気中で1100℃で5時間加熱したあと、溶射でアルミニウム電極を形成した。これに波高値1500Aの方形波を素子が破壊するまで印加し、単位体積あたりの積算エネルギーを求めた。

【0034】加熱処理を行なわなかった素子（比較例1）と比較すると、敷砂とともに加熱処理した素子（実施例4）の単位体積あたりの積算エネルギーは大きくなり、エネルギー耐量が向上した（表1）。また、実施例4の素子表面を二次イオン質量分析計を用いて深さ方向の分析を行なった。実施例1と同様に素子表面にはビスマスとケイ素が偏析しており、亜鉛やその他の元素は偏析していないことを確認した。

【0035】

【表1】

表 1

	加熱温度 (℃)	バリスタ電圧 (V/mm)	エネルギー耐量 (J/cc)
実施例1	900	385	710
実施例2	900	390	700
実施例3	1100	380	730
実施例4	1100	380	720
比較例1	—	385	420

【0036】

【発明の効果】本発明の電圧非直線抵抗体（請求項1）では、酸化亜鉛を主成分とした焼結体からなる電圧非直線抵抗体において、抵抗体表面層に酸化ビスマス相が偏析しており、かつ表面層の酸化ビスマス相中に含まれるケイ素の濃度が焼結体内部より高いので、表面層にケイ素を固溶した安定な γ 型酸化ビスマス相を形成することができ、エネルギー耐量を向上させることができる。

【0037】本発明の電圧非直線抵抗体の製造方法（請求項2、3または4）では、酸化亜鉛を主成分とした電圧非直線抵抗体を、酸化亜鉛を主成分として酸化ビスマ

スおよび酸化ケイ素を添加し、焼成した敷砂とともに熱処理するので、表面層にケイ素を固溶した安定な γ 型酸化ビスマス相を形成することができ、エネルギー耐量を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態による電圧非直線抵抗体を示す模式図である。

【図2】 一般的な酸化亜鉛電圧非直線抵抗体の構造を示す模式図である。

【図3】 一般的な酸化亜鉛電圧非直線抵抗体の電流－電圧特性を示すグラフである。

【図4】 本発明の一実施の形態による電圧非直線抵抗体の熱処理方法の一例を示す模式図である。

【図5】 本発明の一実施の形態による電圧非直線抵抗体のビスマス、ケイ素および亜鉛の元素分布を示すグラフである。

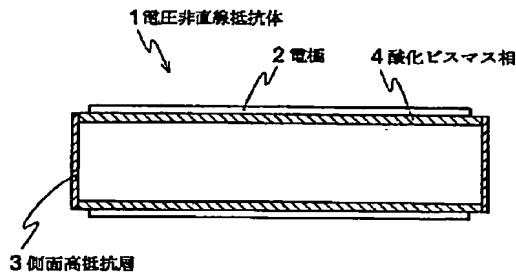
【図6】 従来の電圧非直線抵抗体のビスマス、ケイ素

および亜鉛の元素分布を示すグラフである。

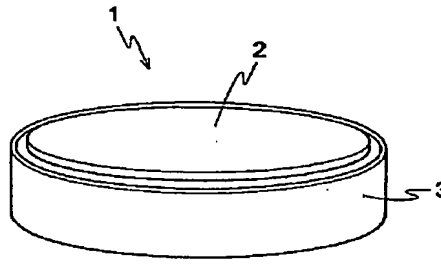
【符号の説明】

1 電圧非直線抵抗体、2 アルミニウム電極、3 側面高抵抗層、4 ケイ素が固溶した酸化ビスマス相、5 敷砂、6 酸化亜鉛を主成分とした焼結体。

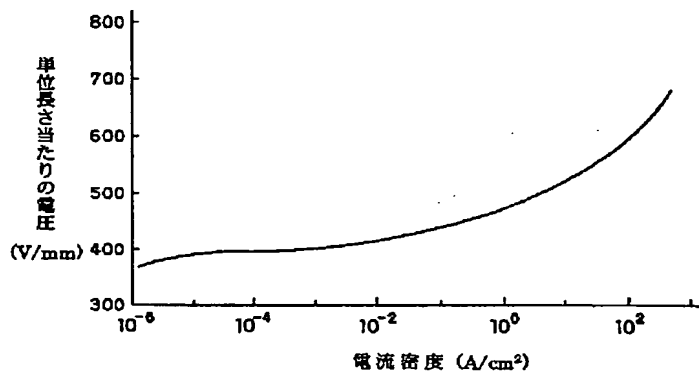
【図1】



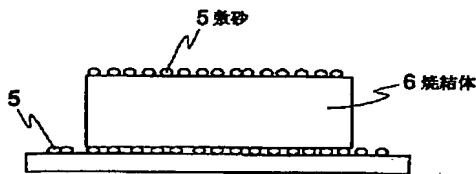
【図2】



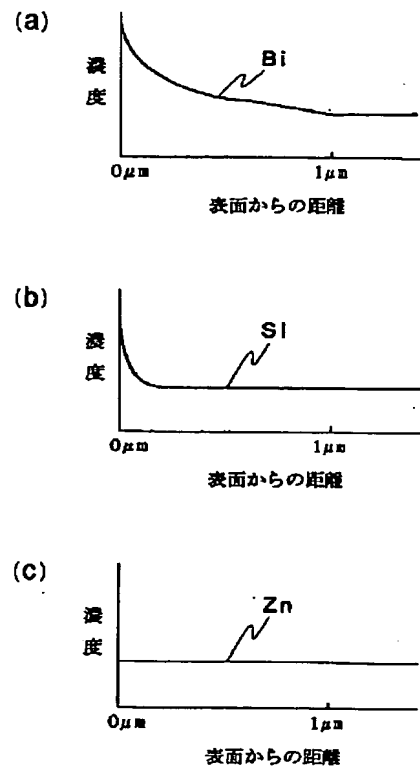
【図3】



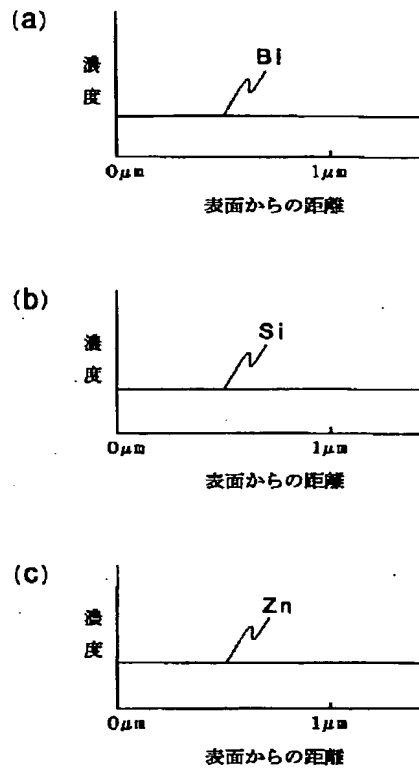
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 奥村 正富
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 高田 良雄
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA12 AA22 AA25 AA28 AA29
AA32 AA35 AA36 AA37 AA42
AA43 BA04 CA01 CA02
5E034 CA01 CB01 CC03 DA03 DB17
DE12